

Rec'd PCT/PTO 10 JAN 2003
PCT/KR 02/01832 #2

RO/KR 30.09.2002

REC'D 30 OCT 2002

WIPO PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 :
Application Number

10-2002-0040373
PATENT-2002-0040373

출원 년 월 일 :
Date of Application

2002년 07월 11일
JUL 11, 2002

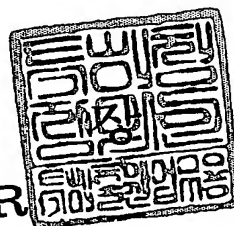
출원인 :
Applicant(s)

제일모직주식회사
CHEIL INDUSTRIES INC.



2002 년 09 월 30 일

특 허 청
COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

출력 일자: 2002/10/15

020040373

【서지사항】

【서류명】

【권리구분】

【수신처】

【제출일자】

【발명의 명칭】

【발명의 영문명칭】

【출원인】

【명칭】

【출원인코드】

【대리인】

【성명】

【대리인코드】

【포괄위임등록번호】

【발명자】

【성명의 국문표기】

【성명의 영문표기】

【주민등록번호】

【우편번호】

【주소】

【국적】

【발명자】

【성명의 국문표기】

【성명의 영문표기】

【주민등록번호】

【우편번호】

【주소】

【국적】

【심사청구】

【취지】

특허출원서

특허

특허청장

2002.07.11

난연성 열가소성 수지조성물

Flame Retardant Thermoplastic Resin Composition

제일모직 주식회사

1-1998-003453-2

최덕규

9-1998-000567-3

1999-003782-1

임종철

LIM, Jong Cheol

680215-1812321

437-711

경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 케미칼연구소

KR

양삼주

YANG, Sam Joo

650925-1896311

437-711

경기도 의왕시 고천동 332-2 제일모직 케미칼연구소

KR

청구

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

최덕규 (인)

출력 일자: 2002/10/15

020040373

【수수료】

【기본출원료】

【가산출원료】

【우선권주장료】

【심사청구료】

【합계】

【첨부서류】

20	면	29,000 원
9	면	9,000 원
0	건	0 원
4	항	237,000 원

275,000 원

1. 요약서·명세서(도면)_1통

020040373

【요약서】

【요약】

본 발명의 난연성 열가소성 수지조성물은 (A) 폴리카보네이트 수지 45-95 중량부; (B) 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체 1-50 중량부; (C) 비닐계 공중합체 0-50 중량부; (D) 상기 기초수지 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 (d₁) 환형포스파젠의 올리고머 화합물 1-50 중량% 및 올리고머형 인산 에스테르 화합물 99-50중량%로 이루어진 유기 인계 화합물의 혼합물 1~30 중량부; 및 (E) 불소화 폴리올레핀계 수지 0.05-5 중량부로 이루어진다.

【색인어】

폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체, 난연성 수지, 포스파젠, 환형 포스파젠 올리고머 화합물, 올리고머형 인산 에스테르 화합물

020040373

【명세서】

【발명의 명칭】

난연성 열가소성 수지조성물{Flame Retardant Thermoplastic Resin Composition}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 발명의 분야

<2> 본 발명은 난연성, 내열성 및 기계적 강도가 우수한 폴리카보네이트계 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체, 비닐계 공중합체, 특정구조의 포스파젠(phosphazene)화합물, 특정 올리고머형 인산 에스테르 화합물 및 불소화 폴리올레핀계 수지로 구성되어, 난연성, 내열성, 기계적 강도, 내충격성, 열안정성, 작업성 및 외관 특성이 우수한 열가소성 수지 조성물에 관한 것이다.

<3> 발명의 배경

<4> 폴리카보네이트/비닐계 공중합체의 블렌드는 높은 노치 충격강도를 유지하면서 가공성을 향상시킨 수지 혼합물로서 통상 컴퓨터 하우징 또는 기타 사무용 기기와 같이 열을 많이 발산시키는 대형 사출물에 적용되기 때문에, 필수적으로 난연성과 높은 기계적

020040373

강도를 유지하여야 한다. 이러한 수지 조성물에 난연성을 부여하기 위해 종래에는 할로젠계 난연제와 안티몬 화합물이 사용되었다.

<5> 그러나, 할로젠계 난연제를 사용할 경우 연소시에 발생하는 가스의 인체 유해성 문제 때문에 할로젠계 난연제를 함유하지 않은 수지에 대한 수요가 최근 급격히 확대되고 있다. 할로젠계 난연제를 사용하지 않고 난연성을 부여하기 위한 기술로 현재 가장 보편적인 것은 인산 에스테르계 난연제를 사용하는 것이다.

<6> 미국특허 제4,692,488호 및 미국특허 제5,061,745호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 그래프트 공중합체, 공중합체 및 단량체형 인산 에스테르로 구성된 난연성 수지 조성물이 개시되어 있다. 그러나 이러한 단량체형 인산 에스테르계 화합물을 난연제로 사용한 수지 조성물은 내열도가 크게 저하되고, 난연제가 성형 중에 휘발하여 성형물의 표면에 침적하는 이른바 "쥬싱(juicing)" 현상이 발생하는 문제점이 있다.

<7> 이러한 쥬싱 현상을 극복하기 위하여 흔히 사용되는 방법은 인산 에스테르 화합물의 분자량을 증가시키는 방법이다. 인산 에스테르 화합물의 분자량을 증가시키는 방법으로는 단량체형 인산 에스테르 화합물에 치환기를 도입하거나 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 형태로 사용하는 방법이 있다.

<8> 미국특허 제5,206,404호에는 알킬기 치환 아릴 인산 에스테르 화합물을 사용하여 내산화 및 내가수분해 안정성이 향상된 조성물이 개시되어 있다. 또한 일본공개특허공보 제59-202,240호에는 올리고머형 인산 에스테르 화합물을 제조하는 방법과 이 화합물이 폴리아미드 또는 폴리카보네이트 수지의 난연제로 사용될 수 있음이 개시되어 있다.

020040373

<9> 또한, 미국특허 제5,204,394호에서도 방향족 폴리카보네이트 수지, 스티렌 함유 공중합체 또는 그라프트 공중합체 및 인산 에스테르 올리고머로 구성된 난연성 수지 조성물을 개시하고 있다. 그러나 알킬기 치환 아릴 인산 에스테르 화합물이나 올리고머형 축합 인산 에스테르 형태의 난연제를 열가소성 수지에 적용하는 것은 분자량이 작은 단량체형의 인산 에스테르를 사용하는 경우에 대비하여 주상 현상 발생이 적고 내열도 저하도 일정 수준 방지되는 장점이 있으나, 같은 중량의 치환되지 않은 단량체형 인산 에스테르계 난연제를 사용하였을 경우보다 난연도가 저하되는 단점을 갖고 있기 때문에 동등한 수준의 난연도를 확보하기 위하여 더 많은 양의 난연제를 첨가하여야 한다.

<10> 상기 단량체형 또는 올리고머형 인산 에스테르 화합물 난연제의 단점을 서로 보완해 주기 위하여 단량체형 및 올리고머형 인산 에스테르 화합물을 혼용하여 사용하는 방법이 제시되고 있다.

<11> 미국특허 제5,672,645호에서는 방향족 폴리카보네이트 수지, 비닐계 공중합체, 그라프트 공중합체, 단량체형 인산 에스테르와 올리고머형 인산 에스테르의 혼합물 및 불소화 폴리올레핀으로 구성된 PC/ABS 수지 조성물을 개시하고 있다. 상기 PC/ABS 수지 조성물은 내충격크랙 특성이 향상된다는 장점이 있으나, 단량체형 인산 에스테르계 난연제가 일정량 이상 존재하기 때문에 주상 현상을 완전히 방지하지는 못하였으며, 올리고머형 인산 에스테르 화합물을 난연제로 사용하기 때문에 난연성이 저하되는 문제점이 발생한다.

<12> 한편, 일본공개특허공보 제6-100,785호에서는 열가소성 수지와 인계 에스테르 화합물 또는 적인으로 이루어진 난연 수지 조성물에 실리콘 수지 또는 포스파젠을 첨가하여 연

020040373

소시 적하를 방지하는 기술을 개시하고 있다. 그러나, 상기 특허에는 포스파젠의 첨가에

의해 난연성이 향상된다는 내용이 나타나 있지 않다.

<13> 유럽특허 제728,811호에는 방향족 폴리카보네이트 수지, 그라프트 공중합체, 비닐계 공중합체 및 포스파젠 화합물로 구성된 난연성 수지 조성물이 개시되어있다. 상기 특허상에서는 포스파젠 화합물을 난연제로 사용하여 별도의 적하방지제 없이 연소시 적하가 발생하지 않으며, 우수한 내열도 및 충격 강도를 얻을 수 있음을 보여주고 있으나, 포스파젠 화합물의 사용에 의해 수지의 유동성 저하로 가공성이 저하되고, 이에 따라 사출시 과도한 응력을 받게 되면 수지 또는 난연제의 분해가 발생하게 되는 문제점이 있다. 또한, 포스파젠 화합물을 난연제로 사용하게 되면 수지 조성물의 굴곡강도 및 굴곡탄성을 등의 기계적 강도가 저하되는 단점이 있으며, 인산 에스테르계 난연제를 사용하는 경우에 비하여 난연도가 크게 저하되는 문제가 있다.

<14> 국제특허 제W0 00/09,518호 및 제99/19,383호에는 가교된 선형 또는 환형 폐녹시포스파젠 화합물의 제조 방법 및 이를 사용한 열가소성 수지 조성물이 개시되어 있다. 상기 특허에 의하면 가교된 폐녹시포스파젠 화합물은 용융점이 높고 휘발성이 낮아서, 수지 조성물에 적용하였을 때 수지 고유의 물성을 저하시키지 않는 장점이 있다고 언급하고 있다. 그러나, 이 경우에도 가교된 폐녹시포스파젠 화합물 사용에 의해 수지 조성물의 유동성 저하로 가공성이 저하되고, 사출시 과도한 응력을 받게 되어 수지 또는 난연제가 분해되는 문제점이 발생하게 된다. 또한 수지 조성물의 인산 에스테르계 화합물을 사용하는 경우에 비하여 난연성과 굴곡강도 및 굴곡탄성을 등의 기계적 강도가 저하되며, 특히 선형 폐녹시 포스파젠 화합물을 난연제로 사용하는 경우에는 수지 조성물의 난연성이 크게 저하되는 단점이 있다.

020040373

<15> 이에 대하여, 본 발명자들은 상기 문제점을 극복하기 위하여 폴리카보네이트 수지, 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체 및 비닐계 공중합체로 이루어진 기초수지에 특정구조의 포스파젠 화합물과 특정 올리고머형 인산 에스테르계 화합물을 일정 비율로 혼합하여 난연제로 사용함으로써, 난연성 뿐만 아니라 기계적 강도, 내열성, 내충격성, 열안정성, 작업성 및 외관 특성 등의 물성 밸런스(balance)가 우수한 열가소성 수지 조성물을 개발하기에 이른 것이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<16> 본 발명의 목적은 난연성이 우수한 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다.

<17> 본 발명의 다른 목적은 기계적 강도, 내열성, 내충격성, 열안정성, 작업성 및 외관 특성 등의 물성 밸런스(balance)가 우수한 열가소성 수지조성물을 제공하기 위한 것이다

<18> 본 발명의 상기 및 기타 목적들은 하기 설명되는 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<19> 본 발명의 열가소성 수지 조성물은 (A)폴리카보네이트 수지 45-95 중량부, (B)고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체 1-50 중량부, (C)비닐계 공중합체 0-50 중량부로 이루어진 기초수지 100 중량부에 대하여, (D)환형 포스파젠의 올리고머형 화합물 및 올리고머형 인산 에스테르계 화합물로 이루어진 유기인계 난연제 1-30 중량부 및 (E)불소화 폴리

020040373

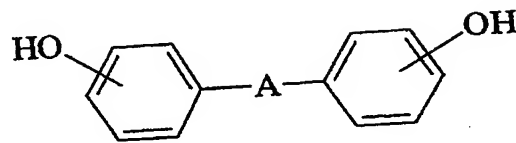
올레핀계 수지 0.05-5 중량부로 이루어지며, 이들 각각의 성분에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

<20> (A) 폴리카보네이트 수지

<21> 본 발명에 의한 폴리카보네이트 수지는 하기 화학식(1)로 표시되는 디페놀류를 포스젠, 할로젠 포르메이트 또는 탄산 디에스테르와 반응시켜 제조된다:

<22> [화학식1]

<23>



<24> 상기식에서, A는 단일 결합으로서, C₁₋₅의 알킬렌, C₁₋₅의 알킬리덴, C₅₋₆의 시클로알킬리덴, S 또는 SO₂이다.

<25> 상기식으로 표시되는 디페놀류에는 4,4'-디히드록시디페닐, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,4-비스-(4-히드록시페닐)-2-메틸부탄, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산, 2,2-비스-(3-클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판 등이 있다. 이들 중, 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판, 2,2-비스-(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)-프로판, 1,1-비스-(4-히드록시페닐)-시클로헥산 등이 바람직하며, 이중 비스페놀-A라고도 불리는 2,2-비스-(4-히드록시페닐)-프로판이 공업적으로 가장 바람직하다.

020040373

- <26> 본 발명의 폴리카보네이트 수지(A)는 중량평균분자량(M_w)이 10,000 내지 200,000의 범위를 가지며, 15,000 내지 80,000인 것이 바람직하다.
- <27> 상기 폴리카보네이트 수지는 분지쇄의 것이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 중합에 사용되는 디페놀 전량에 대하여 0.05-2몰%의 트리- 또는 그 이상의 다관능 화합물, 예를 들면 3가 또는 그 이상의 페놀기를 가진 화합물을 첨가하여 제조할 수 있다.
- <28> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 폴리카보네이트(PC)는 호모폴리카보네이트(homopolycarbonate), 코폴리카보네이트(co-polycarbonate), 또는 이들의 블렌드 형태가 모두 이용될 수 있다. 또한 상기 폴리카보네이트 수지(A)는 에스테르 전구체(precursor), 예컨대 2관능 카르복실산 존재하에 중합반응시켜 얻어진 방향족 폴리에스테르-카보네이트 수지로 일부 또는 전량 대체하여 사용하는 것도 가능하다.
- <29> 본 발명에서 상기 폴리카보네이트 수지(A)는 기초수지를 구성하며, 45-95 중량부의 범위로 사용된다.
- <30> (B) 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체
- <31> 본 발명의 수지조성물의 제조에 사용되는 비닐계 그라프트 공중합체(B)는 (b_1)스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌, C_{1-8} 메타크릴산 알킬 에스테르류, C_{1-8} 아크릴산 알킬 에스테르류 또는 이들의 혼합물 50~95 중량%와 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C_{1-8} 메타크릴산 알킬 에스테르류, C_{1-8} 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C_{1-4} 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5-50 중량%로 구성된 단량체 혼합물 5-95 중량%를 (b_2) 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌

020040373

고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM), 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물 5-95 중량%에 그라프트 중합하여 제조된다.

<32> 상기의 C₁₋₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류 또는 C₁₋₈ 아크릴산 알킬 에스테르류는 각각 메타크릴산 또는 아크릴산의 에스테르류로서 1-8개의 탄소원자를 포함하는 모노히드럴 알코올로부터 얻어진 에스테르류이다. 이들의 구체예로는 메타크릴산 메틸 에스테르, 메타크릴산 에틸 에스테르, 아크릴산 에틸 에스테르, 아크릴산 메틸 에스테르 또는 메타크릴산 프로필 에스테르를 들 수 있다.

<33> 상기 비닐계 그라프트 공중합체(B)의 바람직한 예로는 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 또는 스티렌/부타디엔 고무에 스티렌과 아크릴로니트릴 및 선택적으로 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 단량체를 혼합물의 형태로 그라프트 공중합한 것을 들 수 있다.

<34> 다른 바람직한 비닐계 그라프트 공중합체(B)의 예로는 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 또는 스티렌/부타디엔 고무에 (메타)아크릴산 메틸 에스테르의 단량체를 그라프트 공중합한 것을 들 수 있다.

<35> 본 발명에서 가장 바람직한 비닐계 그라프트 공중합체(B)의 예는 ABS 그라프트 공중합체이다.

<36> 상기 그라프트 공중합체 제조시 고무입자의 입경은 내충격성 및 성형물의 표면특성을 향상시키기 위하여 0.05-4 μ m의 범위가 적합하다.

0020040373

- <37> 상기의 그라프트 공중합체를 제조하는 방법은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 이미 잘 알려져 있는 것으로서, 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 피상중합법 중 어느 것이나 사용될 수 있으나, 고무질 중합체의 존재 하에 전술한 방향족 비닐계 단량체를 투입하여 중합 개시제를 사용하여 유화 중합 또는 피상중합시키는 방법이 바람직하다.
- <38> 본 발명에서 상기 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체는 전체 기초수지 100 중량부 중에서 1-50 중량부의 범위로 사용된다.
- <39> (C) 비닐계 공중합체
- <40> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체는 (c₁) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌, C₁₋₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁₋₈ 아크릴산 알킬 에스테르류 또는 이들의 혼합물 40-95 중량%와 (c₂) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C₁₋₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁₋₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C₁₋₄ 알킬 또는 페닐 핵치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5-60 중량%를 공중합하여 얻은 비닐계 공중합체 또는 이들 공중합체의 혼합물이다.
- <41> 상기의 C₁₋₈ 메타크릴산 알킬에스테르류 또는 C₁₋₈ 아크릴산 알킬 에스테르류는 각각 메타크릴산 또는 아크릴산의 에스테르류로서 1-8개의 탄소원자를 포함하는 모노히드럴 알코올로부터 얻어진 에스테르류이다. 이들의 구체예로서는 메타크릴산 메틸 에스테르, 메타크릴산 에틸 에스테르, 아크릴산 에틸 에스테르, 아크릴산 메틸 에스테르 또는 메타크릴산 프로필 에스테르를 들 수 있다.

020040373

- <42> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 열가소성 비닐계 공중합체(C)는 그래프트 공중합체(B)의 제조 시에 부산물로서 생성될 수가 있으며, 특히 적은 양의 고무질 중합체에 과량의 단량체 혼합물을 그래프트시키는 경우나 분자량 조절제로 사용되는 연쇄이동제(chain transfer agent)를 과량으로 사용하는 경우에 더욱 많이 발생한다. 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 비닐계 공중합체(C)의 함량은 그래프트 공중합체(B)의 부산물을 포함하여 나타낸 것은 아니다.
- <43> 바람직한 비닐계 공중합체(C)로는 스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸 에스테르의 단량체 혼합물; α -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸 에스테르의 단량체 혼합물; 또는 스티렌, α -메틸스티렌과 아크릴로니트릴 그리고 선택적으로 메타크릴산 메틸 에스테르의 단량체 혼합물로부터 제조된 것을 들 수 있다.
- <44> 상기 비닐계 공중합체(C)는 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 괴상중합법으로 제조될 수 있으며, 중량 평균 분자량이 15,000~400,000인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <45> 다른 바람직한 비닐계 공중합체 (C)로는 메타크릴산 메틸 에스테르 단량체와 선택적으로 아크릴산 메틸 에스테르 또는 아크릴산 에틸 에스테르의 단량체 혼합물로부터 제조된 것을 들 수 있다. 본 발명의 메타크릴산 메틸 에스테르계 중합체는 유화중합, 현탁중합, 용액중합, 또는 괴상중합법으로 제조될 수 있으며, 중량 평균 분자량이 20,000~250,000인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- <46> 또 다른 바람직한 비닐계 공중합체는 스티렌과 무수말레인산의 공중합체로서, 연속 괴상중합법 및 용액중합법을 이용하여 제조할 수 있다. 두 단량체 성분의 조성비는 넓은

020040373

범위에서 변화될 수 있으며, 무수말레인산의 함량이 5-60 중량%인 것이 바람직하다. 스티렌/무수말레인산 공중합체의 분자량 역시 넓은 범위의 것이 사용될 수 있으나, 중량평균 분자량이 20,000-200,000이고, 고유점도가 0.3-0.9인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

<47> 본 발명의 비닐계 공중합체(C)의 제조에 사용되는 스티렌 단량체는 p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 2,4-디메틸스티렌 및 α -메틸스티렌과 같은 다른 치환된 비닐계 단량체로 대체하여 사용할 수 있다.

<48> 본 발명의 비닐계 공중합체 (C)는 단독 또는 이들의 2종 이상의 혼합물 형태로도 사용되며, 전체 기초수지 중에서 0-50 중량부의 범위로 사용된다.

<49> (D) 유기 인계 화합물

<50> 본 발명에서 난연제로 사용되는 유기 인계 화합물은 (d₁) 환형포스파젠의 올리고머형 화합물 1-50 중량% 및 (d₂) 올리고머형 인산 에스테르 화합물 99-50중량%를 혼합하여 사용된다.

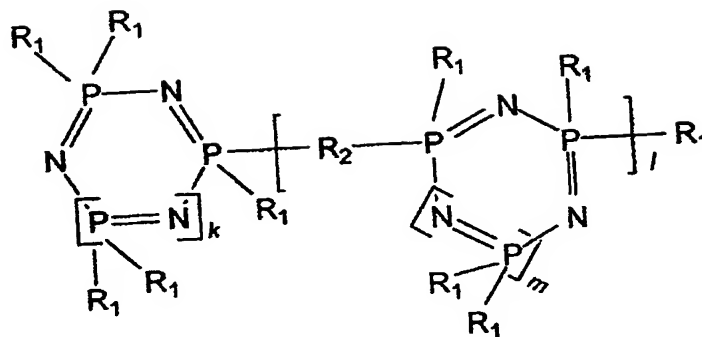
<51> (d₁) 환형 포스파젠의 올리고머형 화합물

<52> 본 발명에 사용된 환형 포스파젠의 올리고머형 화합물은 하기의 화학식(2)로 표시되는 환형(cyclic) 포스파젠 화합물이 -R₂-기를 가진 연결기(linking group)로 연결되어 이루어진 환형 포스파젠의 올리고머형 화합물의 혼합물이다:

020040373

<53> [화학식2]

<54>



<55> 상기의 화학식2에서 R_1 은 알킬기, 아릴기, 알킬 치환 아릴기, 아릴알킬기, 알콕시
기, 아릴옥시기, 아미노기 또는 히드록시기로부터 임의적으로 선택된 치환기를
나타내며, k 와 m 은 0 또는 1에서 10 까지의 정수이다. 상기 알콕시기 또는 아릴옥시기는
알킬기, 아릴기, 아미노기, 또는 히드록실기 등으로 치환될 수 있다. 또한 R_2 는 C_6-30
디옥시아릴 또는 알킬 치환된 C_6-30 디옥시아릴기 유도체이며, l 은 수평균 중합도로써
 l 의 평균값은 0.3 내지 3이다.

<56> 예를 들어, 환형 포스파젠 화합물이 $(l+1)$ 개가 서로 연결(link)되면, 상기의 화학
식2와 같은 구조의 수평균 중합도가 l 로 표시될 수 있는 환형 포스파젠의 올리고머형
화합물이 된다.

<57> 바람직한 환형 포스파젠의 올리고머형 화합물은 상기의 수평균 중합도 l 이 0.3 내
지 3인 환형 포스파젠 올리고머형 화합물의 혼합물로서, 본 발명에서는 중합도가 0 내지
10인 올리고머형 화합물이 단독 또는 혼합된 형태로 사용될 수 있다. 중합공정에서 제
조될 때에 각각의 성분들이 이미 혼합되어 있는 것을 사용하거나, 각각 별도로 제조된
수평균 중합도가 다른 환형 포스파젠 올리고머형 화합물들을 혼합하여 사용하는 것도 바

020040373

람직하다. 본 발명에서는 환형 포스파젠 화합물이 선형으로 연결된 것뿐만 아니라,

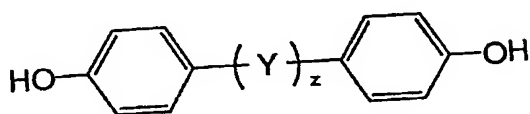
측쇄(branched)가 있는 구조의 환형 포스파젠 올리고머형 화합물도 사용될 수 있다.

<58> 상기의 화학식2의 바람직한 R_1 으로는 알콕시기, 아릴옥시기 등이 있으며, 더욱 바람직하기로는 페녹시기가 바람직하다.

<59> 바람직한 R_2 로는 카테콜, 레조시놀, 히드로퀴논 및 하기의 화학식 3과 같이 나타나는 비스페닐렌디올 등으로부터 유도된 것이 있다.

<60> [화학식3]

<61>



<62> 상기 식에서, Y는 C_{1-5} 의 알킬렌, C_{1-5} 의 알킬리텐, C_{5-6} 의 시클로알킬리텐, S 또는 SO_2 를 나타내며, z는 0 또는 1이다.

<63> 본 발명에서 사용되는 환형 포스파젠 올리고머형 화합물을 제조하는 방법은 특별히 제한되지는 않으며, 하기의 방법으로 제조할 수 있다.

<64> 먼저 알킬 알콜(또는 아릴 알콜)을 수산화나트륨 또는 수산화리튬 등과 같은 알칼리 금속 수산화물과 반응시켜서 알칼리 금속 알킬레이트(또는 알칼리 금속 아릴레이트)를 얻는다. 같은 방법으로 R_2 기를 가진 디올류를 알칼리 금속 수산화물과 반응시켜서 알칼리 금속 디페닐레이트를 얻을 수 있다. 환형의 디클로로포스파젠 화합물을 적절한 비율의 알칼리 금속 알킬레이트(또는 알칼리 금속 아릴레이트)와 알칼리 금속 디페닐레이트

020040373

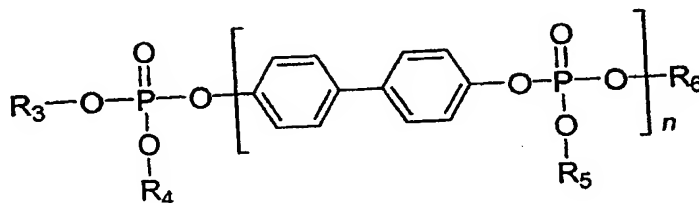
트의 혼합물과 반응시킨 후에, 다시 알칼리 금속 알킬레이트(또는 알칼리 금속 아릴레이트)와 추가로 반응시켜서 환형 포스파젠 올리고머형 화합물을 얻을 수 있다.

<65> (d₂) 올리고머형 인산 에스테르계 화합물

<66> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 사용되는 올리고머형 인산 에스테르계 화합물은 하기 화학식4로 표시되는 인산 에스테르 화합물 또는 인산 에스테르 화합물의 혼합물이다.

<67> [화학식4]

<68>



<69> 상기 화학식4에서 R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 C₆-20 아릴 또는 알킬 치환된 C₆-20 아릴기이며, n은 반복단위의 수를 나타내는 1 내지 5의 정수이며, 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 혼합물에서 n의 평균값은 1 내지 3이다.

<70> 바람직한 R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 각각 페닐기 또는 나프틸기이거나 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, sec-부틸, t-부틸, 이소부틸, 이소아밀, t-아밀 등의 알킬기가 치환된 페닐기 또는 나프틸기이며, 이중 페닐기, 나프틸기 또는 메틸, 에틸, 이소프로필 또는 t-부틸기가 치환된 페닐기가 더욱 바람직하다.

<71> 본 발명의 올리고머형 인산에스테르계 화합물(d₂)은 비페놀(biphenol)로부터 유도된 올리고머형 인산 에스테르 화합물이다. 즉, 상기 화학식 4에서 n의 평균값이 1~3인

올리고머형의 비페놀 유도 인산 에스테르이다. 본 발명에서는 n 의 값이 서로 다른 인산 에스테르 화합물이 단독 또는 혼합된 형태로 사용될 수 있는데, 중합공정에서 제조될 때에 각각의 성분들이 이미 혼합되어 있는 것을 사용하거나, 각각 별도로 제조된 n 값이 다른 인산 에스테르 화합물들을 혼합하여 사용하는 것도 바람직하다..

<72> 본 발명에서 상기 유기인계 화합물의 혼합물(D)은 기초수지 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 1~30 중량부로 사용된다.

<73> (E) 불소화 폴리올레핀계 수지

<74> 본 발명의 불소화 폴리올레핀계 수지(E)는 종래의 이용 가능한 수지로서 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌/비닐리덴플루오라이드 공중합체, 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체 및 에틸렌/테트라플루오로에틸렌 공중합체 등을 들 수 있다. 이들은 서로 독립적으로 사용될 수도 있고, 서로 다른 2종 이상이 병용될 수도 있다.

<75> 상기 불소화 수지는 공지의 중합방법을 이용하여 제조될 수 있으며, 예를 들면 7~71 kg/cm²의 압력과 0~200 °C의 온도, 바람직하기로는 20~100 °C의 조건에서 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 퍼옥시디설페이트 등의 자유 라디칼 형성 촉매가 들어있는 수성 매질내에서 제조될 수 있다.

<76> 불소화 폴리올레핀계 수지는 에멀전(emulsion) 상태 또는 분말(powder) 상태로 사용될 수 있다. 에멀전 상태의 불소화 폴리올레핀계 수지를 사용하면 전체 수지 조성물내에서의 분산성이 양호하나, 제조공정이 복잡해지는 단점이 있다. 따라서 분말상태라 하

020040373

더라도 전체 수지 조성물내에 적절히 분산되어 섬유상 망상을 형성할 수 있으면, 분말상태로 사용하는 것이 바람직하다.

<77> 본 발명의 수지 조성물의 제조에 바람직하게 사용될 수 있는 불소화 폴리올레핀계 수지로는 입자 크기가 0.05~1,000 μm 이고, 비중이 1.2~2.3 g/cm^3 인 폴리테트라플루오로에틸렌이 있다.

<78> 본 발명의 불소화 폴리올레핀 수지는 (A)+(B)+(C)의 100 중량부에 대하여 0.05-5 중량부로 사용한다.

<79> 본 발명의 난연성 열가소성 수지 조성물은 상기의 구성성분 외에도 유기 인산 에스테르 화합물, 할로젠 함유 유기 화합물, 시아누레이트 화합물, 금속염 등과 같이 일반적으로 널리 상용화된 난연제 및 난연 보조제를 추가로 사용할 수 있다.

<80> 상기 사용 가능한 유기 인산 에스테르 화합물에는 트리페닐포스페이트, 디페닐나프틸포스페이트 및 트리크레실포스페이트 등과 같은 단량체형 축합 인산 에스테르 등이 있다.

<81> 상기 난연 보조제로 사용 가능한 금속염은 통상적으로 널리 알려진 술폰산 금속염 및 술폰 술폰산 금속염 등이 있다. 이들은 서로 독립적으로 사용될 수도 있고, 서로 다른 2종 이상이 병용될 수도 있다.

<82> 본 발명의 난연성 열가소성 수지조성물은 상기의 구성성분 외에도 각각의 용도에 따라 활제, 이형제, 핵제, 대전방지제, 안정제, 보강제, 무기물 첨가제 안료 또는 염료 등의 일반적인 첨가제를 포함할 수 있으며, 부가되는 무기물 첨가제는 (A)+(B)+(C)의

020040373

100 중량부에 대하여 0-60 중량부, 바람직하게는 0.1-40 중량부의 범위내에서 사용될 수 있다.

<83> 본 발명의 수지조성물은 수지조성물을 제조하는 공지의 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 구성성분과 기타 첨가제들을 동시에 혼합한 후에, 압출기내에서 용융 압출하고 펠렛 형태로 제조할 수 있다.

<84> 본 발명의 조성물은 여러 가지 제품의 성형에 사용될 수 있으며, 특히 고온에서 사출되면서 난연성 및 높은 내충격성이 요구되는 컴퓨터 하우징과 같은 전기, 전자 제품의 하우징의 제조에 적합하다.

<85> 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며 첨부된 특허청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<86> 실시예

<87> 하기의 실시예 및 비교실시예에서 사용된 (A) 폴리카보네이트 수지, (B) 고무변성 비닐계 그라프트 공중합체, (C) 비닐계 공중합체, (D) 유기인계 화합물 및 (E) 불소화 폴리올레핀계 수지의 사양은 다음과 같다.

<88> (A) 폴리카보네이트 수지

020040373

<89> 중량평균분자량(Mw)이 25,000인 비스페놀-A형의 폴리카보네이트를 사용하였다.

<90> (B) 고무 변성 비닐계 그래프트 공중합체

<91> (b₁) 단량체 전량에 대하여 부타디엔 함량이 58 중량부가 되도록 부타디엔 고무 라텍스를 투입하고, 스티렌 31 중량부, 아크릴로니트릴 11 중량부 및 탈이온수 150 중량부의 혼합물에 올레인산 칼륨 1.0 중량부, 큐멘히드로퍼옥시드 0.4 중량부, t-도데실 메르캅탄 연쇄이동제 0.3 중량부를 부가시켜 5 시간 동안 75 °C로 유지하면서 반응시켜 ABS 그래프트 라텍스를 제조하였다. 생성 중합체 라텍스에 1% 황산용액을 첨가하고, 응고시킨 후 건조하여 그래프트 공중합체 수지를 분말 상태로 제조하였다.

<92> (b₂) 부타디엔 고무에 메타크릴산 메틸에스테르 단량체가 그래프트 중합된 그래프트 공중합체로서 Kureha사의 EXL-2602 수지를 사용하였다.

<93> (C) 비닐계 공중합체 수지

<94> 스티렌 71 중량부, 아크릴로니트릴 29 중량부 및 탈이온수 120 중량부의 혼합물에 아조비스이소부티로니트릴 0.17 중량부, t-도데실 메르캅탄 연쇄이동제 0.4 중량부 및 트리칼슘포스페이트 0.5 중량부를 첨가하여 75°C에서 5시간 동안 현탁중합하여 SAN 공중합체 수지를 제조하였다. 이 공중합체를 수세, 탈수 및 건조시켜 분말 상태의 SAN 공중합체 수지를 사용하였다.

020040373

<95> (D) 유기 인계 화합물

<96> (d₁) 환형 포스파젠의 올리고머형 화합물

<97> 상기 화학식2에서 R₁이 페녹시기이고, k와 m의 값이 1 또는 2이며, l의 값이 0인 것이 66.5 중량%, R₁이 페녹시기이고, R₂가 레조시놀로부터 유도된 것이며, k와 m의 값이 1 또는 2이고, l의 값이 1인 것이 20.3중량%, R₁이 페녹시기이고, R₂가 레조시놀로부터 유도된 것이며, k와 m의 값이 1 또는 2이고, l의 값이 2인 것이 4.9 중량%, 및 R₁이 페녹시기이고 R₂가 레조시놀로부터 유도된 것이며 k와 m의 값이 1 또는 2이고, l의 값이 3 이상인 것이 8.3 중량% 포함된 환형 포스파젠의 올리고머형 화합물의 혼합물을 사용하였다.

<98> (d₂) 올리고머형 인산 에스테르 화합물

<99> 상기 화학식4에서 n의 값이 0인 것이 1.2 중량%, n의 값이 1인 것이 89.1 중량% 및 n의 값이 2 이상인 것이 9.7 중량% 포함되어 있으며, 평균 n 값이 1.05이고, R₃, R₄, R₅ 및 R₆이 각각 페닐기인 비페놀 유도 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 혼합물을 사용하였다.

<100> (E) 불소화 폴리올레핀계 수지

<101> 미국 Dupont사의 테프론(상품명) 7AJ를 사용하였다.

<102> 실시예 1-4

020040373

<103> 표 1에 나타나있는 조성의 각 구성성분에 산화방지제, 열안정제를 첨가하여 통상의 혼합기에서 혼합하고 L/D=35, $\phi=45\text{mm}$ 인 이축 압출기를 이용하여 압출한 후, 압출물을 펠렛 형태로 제조하였다. 물성 측정 및 난연도 평가를 위한 시편은 사출온도 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 oz 사출기를 이용하여 제조하였다.

<104> 비교실시에 1-7

<105> 비교실시에 1 및 2는 유기 인계 화합물의 혼합비를 본 발명의 범위를 벗어나서 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행되었다.

<106> 비교실시에 3은 유기 인계 화합물로서 환형 포스파젠 화합물만 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행되었다.

<107> 비교실시에 4는 유기 인계 화합물로서 올리고머형 인산에스테르계 화합물만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 수행되었다.

<108> 비교실시에 5는 유기 인계 화합물의 혼합비를 본 발명의 범위를 벗어나서 사용한 것을 제외하고는 실시예 4과 동일하게 수행되었다.

<109> 비교실시에 6은 유기 인계 화합물로서 환형 포스파젠 화합물만 사용한 것을 제외하고는 실시예 4과 동일하게 수행되었다.

<110> 비교실시에 7은 유기 인계 화합물로서 올리고머형 인산에스테르계 화합물만을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4과 동일하게 수행되었다.

020040373

【표 1】

<111>

		실시에				비교실시에						
		1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
(A)폴리카보네이트수지		75	75	75	95	75	75	75	75	95	95	95
(B) 비닐계 그래프트 공중합체	(b ₁)	11	11	11	-	11	11	11	11	-	-	-
	(b ₂)	-	-	-	5	-	-	-	-	5	5	5
(C) 비닐계 공중합체		14	14	14	-	14	14	14	14	-	-	-
(D)유기인계 화합물	(d ₁)	2	4	6	1	10	12	14	-	3	4	-
	(d ₃)	12	10	8	3	4	2	-	14	1	-	4
(E) 불소화 폴리올레핀계 수지		0.5	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4

<112> 실시예 1-4 및 비교실시에 1-7에서 제조된 시편은 23 ℃, 상대습도 50 %에서 24 시

간 방치한 후 ASTM 규격에 따라 물성을 측정하였다.

<113> 난연도는 UL-94 규정에 준하여 1.6 mm 두께의 시편을 이용하여 평가하였으며, 총 연소시간은 시편 5개를 평가하였을 때 1, 2차 연소시간을 모두 더한 것이다. VST(Vicat 연화온도)는 ASTM D1525 규격에 의하여 평가하였다. 물성 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<114>

【표 2】

	실시예				비교실시예						
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6	7
UL 94 난연도 (1/16")	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1
총연소시간	39	29	41	23	111	87	62	54	63	86	74
Vicat 연화온도(℃)	104	105	105	131	106	107	108	103	132	132	130

<115> 상기 표 2의 결과로부터, 본 발명의 특정구조를 갖는 포스파젠 화합물과 올리고머형 인산 에스테르계 화합물을 적정비율로 혼합하여 난연제로 사용하면, 이들을 각각 단독으로 사용하는 경우나 본 발명의 범위 밖의 조성을 사용하는 경우에 비하여 우수한 내열도를 유지하면서, 수지 조성물의 난연도에 있어서 상승효과(synergistic effect)가 나타나는 것을 알 수 있었다.

【발명의 효과】

<116> 본 발명은 특정구조를 갖는 포스파젠 화합물과 올리고머형 인산 에스테르계 화합물을 적정비율로 혼합하여 난연제로 사용함으로써, 난연성이 우수할 뿐만 아니라, 기계적 강도, 내열성, 내충격성, 열안정성, 작업성 및 외관특성 등의 물성 밸런스(balance)가 우수하여 컴퓨터 모니터의 외장이나 기타 사무용 기기의 사출물을 제조하는 데 유용한 열가소성 수지 조성물을 제공하는 효과를 갖는다.

<117> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

020040373

【특허청구범위】

【청구항 1】

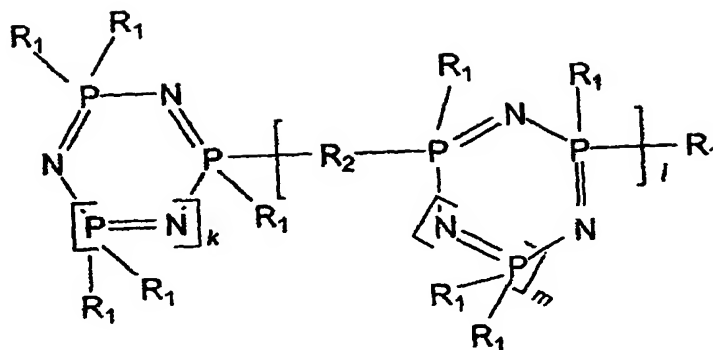
(A) 폴리카보네이트 수지 45-95 중량부;

(B) (b₁) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌 C₁₋₈ 메타크릴산 알킬에스테르류, C₁₋₈ 아크릴산 알킬 에스테르류 또는 이들의 혼합물 50~95 중량%와 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C₁₋₈ 메타크릴산 알킬에스테르류, C₁₋₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C₁₋₄ 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5-50 중량%로 구성된 단량체 혼합물 5-95 중량%를 (b₂) 부타디엔 고무, 아크릴 고무, 에틸렌/프로필렌 고무, 스티렌/부타디엔 고무, 아크릴로니트릴/부타디엔 고무, 이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔의 삼원공중합체(EPDM), 폴리오가노실록산/폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무 복합체로 이루어지는 균으로부터 선택되는 하나 또는 이들의 혼합물 5-95 중량%에 그라프트 중합하여 얻은 고무 변성 비닐계 그라프트 공중합체 1-50 중량부;

(C) (c₁) 스티렌, α -메틸스티렌, 할로젠 또는 알킬 치환 스티렌 C₁₋₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁₋₈ 아크릴산 알킬 에스테르류 또는 이들의 혼합물 40-95 중량%와 (c₂) 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, C₁₋₈ 메타크릴산 알킬 에스테르류, C₁₋₈ 아크릴산 알킬 에스테르류, 무수말레인산, C₁₋₄ 알킬 또는 페닐 N-치환 말레이미드 또는 이들의 혼합물 5-60 중량%로 이루어지는 비닐계 공중합체 또는 이들의 혼합물 0-50 중량부;

(D) 상기 기초수지 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 (d₁) 하기 화학식 2로 표시되는 환형포스파젠 올리고머 화합물 1-50 중량%: 및

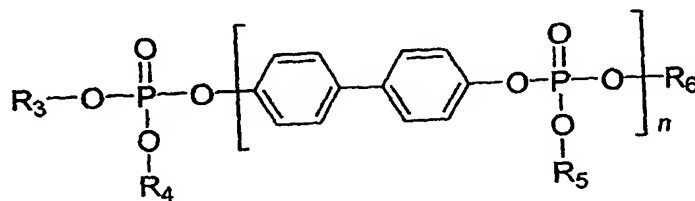
[화학식2]



(상기의 화학식2에서 R₁은 알킬기, 아릴기, 알킬 치환 아릴기, 아릴알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아미노기 또는 히드록시기로부터 임의적으로 선택된 치환기를 나타내며, k와 m은 0 또는 1에서 10 까지의 정수이다. 상기 알콕시기 또는 아릴옥시기는 알킬기, 아릴기, 아미노기, 또는 히드록실기 등으로 치환될 수 있다. 또한 R₂ 는 C₆₋₃₀ 디옥시아릴 또는 알킬 치환된 C₆₋₃₀ 디옥시아릴기 유도체이며, l은 수평균 중합도로서 l의 평균값은 0.3 내지 3이다.)

(d 2) 하기 화학식 4로 표시되는 올리고머형 인산 에스테르 화합물 99-50중량%로 이루어지는 유기 인계 화합물의 혼합물 1~30 중량부; 및

[화학식4]



출력 일자: 2002/10/15

020040373

(상기 화학식4에서 R_3 , R_4 , R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로 C_6-20 아릴 또는 알킬 치환된 C_6-20 아릴기이며, n 은 반복단위의 수를 나타내는 1 내지 5의 정수이며, 올리고머형 인산 에스테르 화합물의 혼합물에서 n 의 평균값은 1 내지 3이다)

(E) 상기 기초수지 (A)+(B)+(C) 100 중량부에 대하여 평균 입자 크기가 $0.05-1000\mu m$ 이고, 밀도가 $1.2-2.3 g/cm^3$ 인 불소화 폴리올레핀계 수지 0.05-5 중량부;로 이루어지는 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

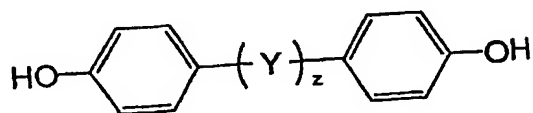
【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 환형포스파젠 올리고머 화합물은 선형이거나 또는 측쇄를 갖는 형태인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 R_1 은 페녹시기이고, R_2 는 카테콜, 레조시놀, 히드로퀴논 및 하기의 화학식 3과 같이 나타나는 비스페닐렌디올로부터 유도된 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.

[화학식3]



출력 일자: 2002/10/15

020040373

(상기 식에서, Y는 C₁₋₅의 알킬렌, C₁₋₅의 알킬리덴, C₅₋₆의 시클로알킬리덴, S 또는 SO₂를 나타내며, z는 0 또는 1이다.)

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 각각 페닐기 또는 나프틸기이거나 메틸, 에틸, 이소프로필, 또는 t-부틸 등의 알킬기가 치환된 페닐기인 것을 특징으로 하는 난연성 열가소성 수지 조성물.